

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
11 DE 2840010 C3

51 In  
C08 F 251/00

Erf. 98/12  
22.12.97

- 21 Aktenzeichen:  
22 Anmeldetag:  
43 Offenlegungstag:  
44 Bekanntmachungstag:  
45 Veröffentlichungstag:

P 28 40 010.4-44

14. 9. 78  
21. 6. 79  
16. 7. 81  
13. 5. 82

DE 2840010 C3

- 30 Unionspriorität: 32 33 31  
15.12.77 US 860951

- 73 Patentinhaber:  
National Starch and Chemical Corp., 08807 Bridgewater,  
N.J., US

- 74 Vertreter:  
Geyer, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Hagemann, H., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Beer, F., Dipl.-Ing.; von Samson-Himmelstjerna,  
F., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 8000 München

- 72 Erfinder:  
Iovine, Carmine P.; Ray-Chaudhuri, Dilip K., Bridgewater,  
N.J., US

- 56 Entgegenhaltungen:  
NICHTS ERMITTELT

ITO, FOW

Ch.-Dr. Krauschl.

ire:  
ent:

Handwritten signatures and initials on the right side of the page.

Pfropfmischpolymerisate

Eingang FOP F Stockhausen	L	O
3. MAI 1990 14	P	

Antee

Polymerisation (Pfropf-)

Polysaccharide

DE 2840010 C3

## Patentansprüche:

1. Pffropfmischpolymerisat mit Struktureinheiten, die auf ein Polysaccharid und ein wasserlösliches Monomeres zurückgehen, dadurch erhalten, daß

- a) ein Polysaccharid in einem organischen Lösungsmittel, dessen Siedepunkt bei oder oberhalb der Reaktionstemperatur der Polymerisation liegt, das mit Wasser nicht mischbar ist und das Polysaccharid, das Monomer oder Pffropfmischpolymerisat nicht löst, suspendiert wird,
- b) dazu eine wäßrige Lösung des Monomers gegeben wird,
- c) die Reaktionsmischung von Sauerstoff befreit und in Gegenwart eines freie Radikale bildenden Polymerisationskatalysators auf 40 bis 100°C erhitzt wird,
- d) die Polymerisation 0,5 bis 6 Stunden fortgeführt wird und
- e) das gebildete Pffropfmischpolymerisat isoliert wird,

wobei die wäßrige Lösung und/oder die Suspension des Polysaccharids ein kationisches, anionisches oder nicht ionisches grenzflächenaktives Mittel enthält, der Feststoffgehalt der wäßrigen Polymerisationsmischung mehr als 50 Gew.-% beträgt und in dem fertigen Pffropfmischpolymerisat 10 bis 90 Gew.-% Polysaccharid vorliegen.

2. Pffropfmischpolymerisat nach Anspruch 1, dadurch erhalten, daß die Lösung des Monomers ein wasserlösliches grenzflächenaktives Mittel in einer Menge von 0,5 bis 12 Gew.-% des Polysaccharidsubstrats enthält.

3. Pffropfmischpolymerisat nach Anspruch 1, dadurch erhalten, daß die Suspension des Polysaccharids ein lösungsmittellöslisches grenzflächenaktives Mittel in einer Menge von 1 bis 12 Gew.-% des organischen Lösungsmittels enthält.

4. Pffropfmischpolymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch erhalten, daß das Polysaccharid in einer solchen Menge eingesetzt wird, daß das fertige Pffropfmischpolymerisat davon 40 bis 70 Gew.-% enthält.

5. Pffropfmischpolymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch erhalten, daß der Feststoffgehalt des wäßrigen Polymerisationssystems 60 bis 80 Gew.-% beträgt.

Die Erfindung betrifft Pffropfmischpolymerisate mit Struktureinheiten, die auf ein Polysaccharid und ein wasserlösliches Monomeres zurückgehen.

Durch Aufpfropfen wasserlöslicher Monomere auf Kohlenhydrate erhaltene Polymerisate finden vielfältige Verwendung in der Technik, z. B. als Mittel zur Füllstoffretention bei der Papierherstellung, als Klebstoffe, Schlichtmittel, Flockungsmittel, Ionenaustauschharze, Bohrschlammsätze und Wasseraufbereitungsmittel.

Verfahren zur Herstellung von Pffropfmischpolymerisaten von Polysacchariden, wie Stärke, Cellulose und Gummi, sind nach der Literatur bekannt, z. B. aus »Block und Graft Copolymerization«, Vol. 1, R. J. Ceresa, herausgegeben von John Wiley und Söhne (1973). Derartige Verfahren, die auch in den US-PS

38 09 664 und 39 76 552 beschrieben werden, umfassen Polymerisationen in Wasser, in Mischungen aus Wasser und einem Lösungsmittel und in trockenem Zustand. Diese können durch Bestrahlung sowie mechanisch und chemisch initiiert werden.

Die meisten der oben beschriebenen Verfahren sind jedoch für ein wirksames Aufpfropfen von wasserlöslichen Monomeren in wäßrigem Medium, in dem die Polymerisation mit diesen Monomeren äußerst vorteilhaft abläuft, insbesondere wenn chemische Initiatoren eingesetzt werden, relativ ungeeignet. Dieses nicht effektive Aufpfropfen geht hauptsächlich auf die starke Tendenz dieser Monomeren zur Ausbildung gesonderter nicht gepfropfter Polymerisate in der wäßrigen Phase zurück. Für ein wirksames Aufpfropfen ist es erforderlich, das Polysaccharidsubstrat und das wasserlösliche Monomer bzw. die Monomeren in sehr engen Kontakt zu halten, d. h. in hoher Konzentration im Hinblick auf das wäßrige Polymerisationsmedium. Auf diese Weise wird die Pffropfpolymerisation die vorherrschende Reaktion und die Tendenz zur Bildung von nicht gepfropften Polymerisaten auf ein Minimum zurückgeführt.

Mehrere Faktoren verhindern jedoch das Aufpfropfen von wasserlöslichen Monomeren auf Polysaccharidsubstrate in hoch konzentrierten wäßrigen Medien. Bei wasserlöslichen oder dispergierten Substraten, wie Cellulosederivaten, Gummiarten und Kochstärken, sind die Viskositäten einer wäßrigen Lösung mit selbst niedriger Konzentration (10 bis 20%) an Polysaccharid in Wasser untragbar hoch und nicht zu bewältigen. So ist es nicht möglich, ein wasserlösliches Monomer, z. B. Acrylsäure, auf ein in Wasser gelöstes oder dispergiertes Polysaccharidsubstrat bei z. B. 70% Feststoffgehalt aufzupfropfen. Beim Einsatz nicht dispergierter Polysaccharidsubstrate, wie Cellulose und nicht gekochte Stärke, die heterogen in Wasser bis zu einem Feststoffgehalt von 40 bis 60% suspendiert werden können, quillt das einmal gebildete Pffropfprodukt in Wasser und zeigt während der Polymerisation sehr hohe Viskosität. Dieser Effekt führt gewöhnlich zur Koagulation der Reaktionsmischung, was sie für kommerzielle Zwecke untauglich macht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Pffropfmischpolymerisate der eingangs beschriebenen Art vorzuschlagen, die einfacher und wirksamer in wäßrigen Medien bei hohen Konzentrationen erhalten werden können, wobei sie gleichzeitig in hoher Konzentration gebildet werden, ohne das die auf die Viskosität zurückgehenden Probleme auftreten und sie insbesondere direkt aus der Reaktionsmischung in Form fester Kügelchen isoliert werden können.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch Pffropfmischpolymerisate gelöst, die dadurch erhalten sind, daß

- a) ein Polysaccharid in einem organischen Lösungsmittel, dessen Siedepunkt bei oder oberhalb der Reaktionstemperatur der Polymerisation liegt, das mit Wasser nicht mischbar ist und das Polysaccharid, das Monomer oder Pffropfmischpolymerisat nicht löst, suspendiert wird,
- b) dazu eine wäßrige Lösung des Monomers gegeben wird,
- c) die Reaktionsmischung von Sauerstoff befreit und in Gegenwart eines freie Radikale bildenden Polymerisationskatalysators auf 40 bis 100°C erhitzt wird,
- d) die Polymerisation 0,5 bis 6 Stunden fortgeführt

wird und  
e) das gebildete Pffropfmischpolymerisat isoliert wird,

wobei die wäßrige Lösung und/oder die Suspension des Polysaccharids ein kationisches, anionisches oder nicht ionisches grenzflächenaktives Mittel enthält, der Feststoffgehalt der wäßrigen Polymerisationsmischung mehr als 50 Gew.-% beträgt und in dem fertigen Pffropfmischpolymerisat 10 bis 90 Gew.-% Polysaccharid vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisate werden demzufolge aus Polysaccharidsubstraten und wasserlöslichen Monomeren unter eingeregelter Bedingungen hergestellt, so daß das Pffropfmischpolymerisat wirksam und bei hoher Umsetzung gebildet und ohne weiteres in Form fester Kügelchen isoliert werden kann.

Wenn nachfolgend von dem »erfindungsgemäßen Verfahren« gesprochen wird, so soll darunter das Verfahren verstanden werden, nach dem die erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisate herstellbar sind.

Die Pffropfpolymerisation der erhaltenen Zweiphasenmischung wird in Gegenwart eines freien Radikale bildenden Katalysators unter Rühren und bei einer Temperatur von etwa 40 bis 100°C durchgeführt, wobei es erforderlich ist, daß mindestens eine der Phasen (d. h., das suspendierte Polysaccharid oder die wäßrige Lösung des Monomers) ein geeignetes grenzflächenaktives Mittel bzw. Netzmittel enthält. Es ist von Bedeutung, daß das organische Lösungsmittel, das in der Polysaccharidphase verwendet wird, mit der wäßrigen Lösungsphase des Monomers nicht mischbar ist, daß es nicht das Monomer oder das Pffropfmischpolymerisat, sobald es gebildet ist, löst und es einen Siedepunkt aufweist, der bei oder oberhalb der Polymerisationsreaktionstemperatur liegt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bildet die anfallende Mischung des suspendierten Polysaccharids und der wäßrigen Lösung des Monomers usw. eine diskontinuierliche Phase, die eine große Zahl diskreter Kugeln enthält, die in einer kontinuierlichen, nicht mischbaren organischen Lösungsmittelphase suspendiert sind, wobei jede Kugel in sich ein wäßriges Polymerisationssystem darstellt, das sowohl das Polysaccharidsubstrat und das Monomer wie auch Wasser, den Katalysator und einen Puffer, sofern vorliegend, in solchen Anteilen enthält, daß der Feststoffgehalt mehr als 50 Gew.-% des gesamten wäßrigen Polymerisationssystems ausmacht. Diese Suspension diskreter Kugeln wird von Luft befreit und erhitzt, um die Polymerisation einzuleiten und ablaufen zu lassen. Die Kugeln behalten ihre Vollständigkeit während der Polymerisationsreaktion und werden mit Abschluß der Polymerisation ohne weiteres als Kügelchen oder in granulierter Form durch Filtration und Trocknen isoliert.

Als Ergebnis der hohen Feststoffkonzentration, mit der die Polymerisationsreaktion durchgeführt wird, werden Pffropfmischpolymerisate hohen Pffropfausmaßes bzw. Pffropfgrades, im allgemeinen mehr als 75%, und hoher Umsetzung gebildet und können als solche nützlich einer Vielzahl von Verwendungszwecken zugeführt werden.

Ein zusätzliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß es die Herstellung von Pffropfmischpolymerisaten ermöglicht, die nachfolgend in Form von Zwischenprodukten ohne die Notwendigkeit der Isolierung mit anderen Reaktionsmitteln zur Umsetzung gebracht werden können.

Zu den bei der Durchführung des erfindungsgemäßen

Verfahrens geeigneten Polysaccharidsubstraten zählen Stärken und Stärkeumsetzungsprodukte, die von beliebigen Pflanzen herkommen, Stärkeäther und -ester, Cellulose und Cellulosederivate und verschiedene Pflanzengummi. Die Substrate können in wasserlöslicher oder wasserunlöslicher Form verwendet werden.

Stärken, die von Getreide, wie Mais und Weizen, Kartoffeln, Reis, Sago, Tapioka, Wachsmas, Sorghum und Amylose stammen sowie die Umsetzungsprodukte und Derivate davon, stellen die bevorzugten Substrate dar, was darauf zurückgeht, daß sie kostengünstig und leicht verfügbar sind.

Die Menge des Polysaccharidsubstrats liegt zwischen 10 und 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 40 und 70 Gew.-% des erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisats.

Das Polysaccharid wird in einem organischen Lösungsmittel suspendiert, wodurch eine kontinuierliche Phase gebildet wird, die gegebenenfalls ein lösungsmittellösliches grenzflächenaktives Mittel, das nachfolgend noch erläutert wird, in einer Menge von 1 bis 12 Gew.-% des Lösungsmittels enthalten kann. Bei dem ausgewählten Lösungsmittel muß es sich um ein mit Wasser nicht mischbares handeln, das das Polysaccharid oder das Monomer oder das Pffropfmischpolymerisat, so wie es gebildet wird, nicht löst und das einen Siedepunkt aufweist, der bei oder oberhalb der Temperatur liegt, bei der die Pffropfpolymerisationsreaktion durchgeführt wird. Geeignete Lösungsmittel können aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie auch gewisse chlorierte Kohlenwasserstoffe, darstellen, einschließlich Benzol, Dichlorbenzol, Toluol, Xylol, 1,2-Dichloräthan, Heptan, Octan, Isooctan und Nonan sowie andere Lösungsmittel, die der Fachmann aufgrund der angegebenen Parameter ohne weiteres auffinden kann. Mischungen solcher Lösungsmittel können ebenfalls eingesetzt werden.

Die Monomeren, die in der Praxis für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet sind, sind wasserlöslich (d. h., sie haben bei 25°C in Wasser eine minimale Löslichkeit von 5 Gew.-%), sind ungesättigt und zur Polymerisation durch Initiierung mittels freier Radikale fähig. Zu solchen Monomeren zählen Acrylsäure und Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylonitril, N,N-Dialkylaminoalkylacrylate und -methacrylate (worin die Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält), äthylenisch ungesättigte quaternäre Ammoniumsalze, wie N,N,N-Trimethylaminoäthylmethacrylatmethylsulfat oder -halogenid, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropyltrimethylammoniummethylsulfat oder -halogenid, Vinylbenzyltrialkylammoniummethylsulfat oder -halogenid, Dialkyldiallylammoniummethylsulfat oder -halogenid, Natrium- oder Ammoniumstyrolsulfonat, Vinylpyrrolidon, Hydroxyalkylacrylate und -methacrylate, Natrium-2-acrylamid-2-methylpropan-sulfonat usw. Verschiedene andere wasserlösliche Monomere, die zur Pffropfpolymerisation mit Polysacchariden geeignet sind, sind dem Fachmann gut bekannt.

Die wasserlöslichen Monomeren können als einziger Bestandteil beim Pffropfen oder zusammen mit anderen Monomeren eingesetzt werden. Das Verhältnis und die Art des zusätzlich verwendeten Monomers hängt von den besonderen Bestandteilen und den vorgesehenen Endverwendungszwecken ab. So liegt die gesamte Menge des wasserlöslichen Monomers zwischen 10 und 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 30 und 60 Gew.-%, des fertigen erfindungsgemäßen Pffropfpolymerisats.

Das besondere Monomer oder die besonderen Monomere werden in Form einer wäßrigen Lösung eingesetzt, die auch ein wasserlösliches grenzflächenaktives Mittel in einer Menge von 0,5 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Polysaccharidsubstrat, enthalten kann. Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Katalysatorsysteme stellen im allgemeinen solche dar, die nach der Literatur zum Aufpfropfen von besonderen Monomeren auf Polysaccharidsubstrate bekannt sind. Der gewählte besondere Katalysator muß selbstverständlich einen solchen Typ darstellen, bei dem der Initiator in der wäßrigen Phase der Reaktionsmischung, in der das Substrat und das Monomer vorliegen, gebildet wird. Auf diese Weise findet das Aufpfropfen durch die Erzeugung radikalischer Stellen direkt auf den Polysaccharidsubstraten oder durch Kettenübertragung auf das Substrat statt. Bei der Erfindung geeignete Katalysatorsysteme sind z. B. Cerammoniumnitrat, Wasserstoffperoxid/Eisen(II)-Salz, anorganische Alkalimetall- oder Ammoniumpersulfate, organische Hydroperoxide usw. Sie können allein oder in Form von Redoxpaaren verwendet werden, d. h. in Zumischung mit Verbindungen mit reduzierender Wirkung, z. B. Alkalimetabisulfit oder Natriumformaldehydsulfoxylat. Die bevorzugten Katalysatoren stellen Ammonium- und Kaliumpersulfatsalze dar. Die Konzentration des eingesetzten Katalysators kann in dem Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Polysaccharidbestandteil des Pfropfproduktes, liegen. Der Katalysator kann direkt zu der wäßrigen Monomerlösung oder zu der gesamten Reaktionsmischung in Form einer gesonderten Katalysatorlösung gegeben werden. Alternativ werden, wenn der Katalysator ein Redoxpaar aus einem wasserlöslichen Bestandteil und einem lösungsmittellöslichen Bestandteil enthält, derartige Bestandteile zu den jeweiligen Reaktionsphasen gegeben. Das angestrebte Aufpfropfen kann auch durch Bestrahlung der Reaktionsmischung eingeleitet werden.

Es wurde bereits vorstehend darauf hingewiesen, daß das grenzflächenaktive Mittel oder die grenzflächenaktiven Mittel, die bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisats verwendet werden, einen integrierten Bestandteil der Erfindung darstellen. Es ist in der Polysaccharidchemie bekannt, daß grenzflächenaktive Mittel dazu neigen, mit den Polysacchariden (einige mehr als andere) zu reagieren, so daß die Dispergierbarkeit des Polysaccharids in Wasser durch die Gegenwart eines grenzflächenaktiven Mittels herabgesetzt wird (vgl. z. B. Gray, Virginia M., et al., Die Stärke, 14, S. 239–246 [1962]). Das Polysaccharid und das grenzflächenaktive Mittel bilden einen Komplex, der die Dispergierbarkeit des Polysaccharids in Wasser im Vergleich zu der Dispergierbarkeit ohne grenzflächenaktives Mittel herabsetzt. In Abwesenheit des grenzflächenaktiven Mittels koagulieren die Kügelchen des Pfropfproduktes während der Polymerisation, wobei die Suspensionscharakteristiken der Reaktionsmischung aufgehoben werden und das Polymerisat schwer handhabbar gemacht wird.

Im allgemeinen können beliebige Arten von grenzflächenaktiven Mitteln, z. B. nichtionische, anionische oder kationische, bei der Verwirklichung der Erfindung verwendet werden, wobei anionische und nichtionische grenzflächenaktive Mittel bevorzugt werden. Besonders geeignete grenzflächenaktive Mittel stellen öllösliche polyhydroxyäthylierte Verbindungen, bekannt als nichtionische grenzflächenaktive Mittel, z. B. hydroxyäthyl-

lierte Nonylphenole, hydroxyäthylierte langkettige Monocarbonsäuren und -fettsäuren, Fettsäureester des Sorbits und hydroxyäthylierte Fettsäureester des Sorbits dar. Die gewöhnlich eingesetzten aktiven kationischen und aktiven anionischen Emulgatoren, wie Alkylarylsulfonate, lineare Alkylsulfonate und -sulfate, z. B. Laurylsulfat oder Sulfobernsteinsäureester, können ebenfalls, wenn gewünscht, anstelle von Substanzen des nichtionischen Typs oder in Vermischung mit diesen Substanzen verwendet werden.

Derartige geeignete grenzflächenaktive Mittel sind insbesondere die im Handel erhältlichen folgenden Produkte: eine 30%ige wäßrige Lösung von Natriumdodecylbenzolsulfonat, Sorbitanmonostearat (wachsartiger Feststoff bei 25°, spezifisches Gewicht: 0,98–1,03 g/ml und Flammpt.: 232°C), Sorbitanmonooleat (ölige Flüssigkeit bei 25°C, spezifisches Gewicht: 1,00 bis 1,05 g/ml, Flammpt.: 210°C), Nonylphenoxypoly(äthylenoxy)äthanol (nichtionisches grenzflächenaktives Mittel, wachsartig, 100%ige Konzentration, hydrophil-lipophiles Gleichgewicht: 19,0) und Octylphenoxypolyäthoxyäthanol (nichtionisches grenzflächenaktives Mittel in flüssiger Form und 70%iger Konzentration, hydrophil-lipophiles Gleichgewicht: 17,9).

Die Brauchbarkeit besonderer grenzflächenaktiver Mittel bei der Verwirklichung der Erfindung kann leicht dadurch ermittelt werden, daß eine aliquote Menge der vorgesehenen Mischung hergestellt wird, um festzustellen, ob eine stabile Suspension gebildet wird. Insbesondere hängt jedoch die Wahl des besonderen grenzflächenaktiven Mittels (oder besonderen grenzflächenaktiven Mitteln), die eingesetzt werden sollen, von einer Anzahl von Faktoren ab, wie von der Art der kontinuierlichen Phase, dem Verhältnis des Polysaccharids zu dem wasserlöslichen Monomer, dem Monomer (oder den Monomeren), das zur Herstellung des Pfropfproduktes verwendet wird, der Konzentration des (der) Monomers (Monomeren) in der wäßrigen Phase, der Art des eingesetzten Polymerisationssubstrats und den pH-Bedingungen, unter denen die Polymerisationsreaktion abläuft. Wenn ein wasserlösliches grenzflächenaktives Mittel verwendet wird, wird dieses der wäßrigen Phase einverleibt und in Mengen von 0,5 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Polysaccharidsubstrat, verwendet. Wenn ein lösungsmittellösliches grenzflächenaktives Mittel verwendet wird, wird es der homogenen Phase in Mengen von 1 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Lösungsmittel, einverleibt. Wenn beide Arten von grenzflächenaktiven Mitteln zur Anwendung kommen, werden sie im allgemeinen innerhalb der gleichen Konzentrationsbereiche, die oben bereits erwähnt wurden, den jeweiligen Phasen zugegeben.

Andere Additive, die herkömmlicherweise bei der Pfropfpolymerisationsreaktion verwendet werden, werden im allgemeinen zu der wäßrigen Monomerlösung gegeben. Wenn daher Puffer zur Einregulierung des pH-Wertes erforderlich sind, so z. B. in dem Fall, in dem ein anionisches Monomer oder eine Mischung aus anionischen und kationischen Monomeren eingesetzt wird, sollten derartige Puffer zu der wäßrigen Monomerlösung gegeben werden.

Entsprechend einer typischen Pfropfmischpolymerisationsreaktion werden die Monomerlösung, die Polysaccharidsuspension und der Katalysator zusammen mit irgendwelchen zusätzlichen Bestandteilen in einem Behälter in Kombination eingesetzt, wobei dieser Behälter mit Rührvorrichtungen versehen ist und eine inerte Atmosphäre, die z. B. durch Abziehen der Luft

nittels Stickstoff geschaffen wird, einschließt. Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Bestandteile ist nicht entscheidend. Jedoch sollten beide Phasen im wesentlichen bei der Kombination Raumtemperatur haben. Die Polymerisationsreaktion ist nicht auf eine Einzelchargen-Technik beschränkt. Vielmehr kann die Kombination der bei der Reaktion eingesetzten Bestandteile vielfältige Variationen erfahren. Zum Beispiel können die Monomerlösung und eine gesonderte wäßrige Lösung des Katalysators jeweils der Polysaccharidsuspension langsam beigegeben werden gewöhnlich über eine Zeitdauer von 15 bis 60 Minuten). Gleichermaßen kann die den Katalysator enthaltende Monomerlösung langsam zu der Polysaccharidsuspension gegeben werden.

Die Konzentration des (der) Monomers (Monomeren) des Substrats, der (des) Puffer(s) und des Katalysators in der wäßrigen Phase wird auf den Bereich von 50 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-%, Feststoffe durch Verändern der zur Herstellung der Lösung verwendeten Wassermenge ausgelegt. Die Konzentration des »Polymerisats« (d.h. des Substrats und Monomers) in der kontinuierlichen Phase wird auf 15 bis 50 Gew.-% Feststoffe durch Einregulierung der Menge des organischen Lösungsmittels eingestellt. Die Reaktionsmischung wird von Luft befreit und auf eine geeignete Temperatur (zwischen etwa 40 und 100°C) zur Einleitung der Polymerisation erhitzt. Die Polymerisation wird bei erhöhter Temperatur unter Rühren so lange fortgeführt, bis der angestrebte Umsatz erreicht und das Aufpfropfen vollzogen ist (gewöhnlich nach 1/2 bis 6 Stunden, was von der Art des Initiierens abhängt). Am Ende dieser Periode werden die Kügelchen von der kontinuierlichen Phase abfiltriert (wenn gewünscht, mit einem inerten Lösungsmittel gewaschen) und getrocknet. Das Trocknen kann nach herkömmlichen Verfahren erfolgen, z. B. unter Anwendung eines Vakuumtrockners, eines Wirbelschichttrockners oder eines Walzentrockners. Nach der Filtration kann das Filtrat ohne weiteres in die nächste Polymerisationscharge rückgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate unterscheiden sich in verschiedener Hinsicht von den bekannten Pfropfmischpolymerisaten, was vorrangig auf den hohen Ausmaß des Aufpfropfens und die hohe Umsetzung des Substrats bei der Herstellung zurückgeht.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung noch näher erläutern. Darin beziehen sich, sofern nichts anderes gesagt wird, alle Teile auf das Gewicht und alle Temperaturen auf °C.

#### Beispiel 1

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung eines erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisats aus Wachsmaisstärke, Acrylamid, Acrylsäure und Dimethyldiallylammoniumchlorid.

Ein Reaktionsbehälter in Form eines mit einem mechanischen Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer und einem Einlaß für die Zugaben versehenen 2-Liter-Rundkolbens wird mit 590 g eines Petroleumlösungsmittels mit C<sub>8</sub>-Isoparaffinen als Hauptbestandteil, Kochpunkt 115,56 bis 141,67°C, 32 g des vorstehend genannten Sorbitanmonooleats und 04,6 g Wachsmaisstärke (Feuchtigkeitsgehalt 12%) in einer Fluidität von 80 beschickt.

In einem gesonderten Behälter wurde eine Monomerlösung durch Mischen von 71,1 g Acrylamid, 9,0 g

Acrylsäure, 62,7 g einer 64,1%igen wäßrigen Lösung des Dimethyldiallylammoniumchlorids, 4,0 g einer 1%igen Tetranatriumäthylendiamintetraessigsäurelösung, 10,0 g linearem Natriumdodecylbenzolsulfonat und 64,8 g Wasser hergestellt. Diese Lösung wurde mittels 9,9 ml 12,6 n-Natriumhydroxid auf den pH-Wert von 8,3 eingestellt.

Die Monomerlösung wurde über eine Zeitdauer von 1/2 Stunde bei 25°C zu der im Reaktor gerührten Mischung aus Stärke, grenzflächenaktivem Mittel und Lösungsmittel gegeben. Nach der Zugabe bestand die Reaktionsmischung aus kleinen, im Lösungsmittelmedium suspendierten Kügelchen.

Eine Lösung mit einem Gehalt von 1,08 g Ammoniumpersulfat, 3,24 g Dinatriumhydrogenphosphat und 15 g Wasser wurde langsam während 1/2 Stunde in den Reaktor gegeben. Die Mischung wurde dann durch wechselndes Evakuieren (200 mm Hg) und durch erneutes Unterdrucksetzen auf Atmosphärendruck unter Verwendung von Stickstoff entlüftet. Unter Beibehaltung eines positiven Stickstoffdrucks wurde die Reaktionsmischung 1 Stunde lang auf 60 bis 65°C erhitzt. Die Polymerisationsreaktion wurde bei 60°C initiiert, was sich durch eine exotherme Reaktion deutlich machte. Die Reaktionsmischung wurde während des exothermen Reaktionsablaufes und danach während zusätzlicher vier Stunden auf 65 bis 70°C gehalten. Mit Ablauf dieser Zeitdauer wurde die Reaktionsmischung abgekühlt. Die Polymerisatkügelchen wurden durch Filtration und Trocknen gewonnen. Das getrocknete Produkt bestand aus fließfähigen, gleichförmigen Kügelchen. Die Ausbeute betrug 320 g mit einem Feststoffgehalt von 95%. Das Polymerisat wurde in Wasser dispergiert (2% Feststoffe), in einem siedenden Wasserbad 20 Minuten lang erhitzt und dann gegen destilliertes Wasser einer Dialyse unterzogen. Nach der Dialyse wurde der Stickstoffgehalt des Polymerisats mit 5,3% und die Grundviskosität mit 1,52 dl/g, gemessen in einer 1 n-KCl-Lösung, ermittelt. Der Monomerumsatz wurde mit 93% und der Aufpfropfungsgrad mit 85% errechnet.

#### Beispiele 2 bis 8

Es wurde das Verfahren nach Beispiel 1 durchgeführt, wobei Pfropfmischpolymerisate hergestellt sowie diejenigen Bestandteile und Mengen und Reaktionsbedingungen gewählt bzw. eingehalten wurden, die aus der Tabelle I hervorgehen.

#### Beispiel 9

Dieses Beispiel erläutert die nützliche Verwendung ausgewählter kationischer Pfropfprodukte, die erfindungsgemäß hergestellt wurden, zur Retention von Pigmenten während des Papierherstellungsverfahrens.

Geblichte Weichholzsulfatcellulose (360 g) wurde so lange in Wasser aufbereitet, bis eine 1,5%ige (Gew./Vol.) Aufschlämmung eine Entwässerungsneigung von 600 entsprechend der »Canadian Standard Freeness« aufwies. Zu der aufbereiteten Zellstoffaufschlämmung wurden 36 g TiO<sub>2</sub> gegeben und die Wasserhärte auf ppm eingeregelt. Diese derartig hergerichtete Zellstoffaufschlämmung wurde dann auf eine endgültige Konsistenz von 0,5% (Gew./Vol.) des Zellstoffs verdünnt.

Es wurde eine ausreichende Menge an Zellstoffaufschlämmung zur Herstellung von 3,5 g eines Blattes (etwa 700 ml) in ein Becherglas gegeben und mit einem mechanischen Rührer gerührt. An diesem Punkt wurde der pH-Wert, wie erforderlich, unter Verwendung von

zur Papierherstellung geeigneten Alauns für verschiedene Versuche auf 7,5, 6,0 und 4,5 eingestellt. Die Aufschlämmungen wurden dann mit verdünnten wäßrigen Lösungen in verschiedenen Konzentrationen (wie angegeben) an geeignetem Retentionsmittel behandelt und 30 Sekunden bis zu 1 Minute gemischt.

Die behandelte Aufschlämmung wurde dann in einen in englischsprachigen Ländern als »Noble and Wood head box« bezeichneten Behälter gegeben, der etwa 10 l

Wasser enthielt, und dann manuell gemischt. Der Behälter wurde evakuiert und trockengelegt und die Blätter in einer Walzeinrichtung des zur Herstellung von Fließpapier geeigneten Typs verpreßt und getrocknet. Die in den Blättern zurückgehaltene Menge an Pigmenten wurde mittels einer Isotopentechnik bestimmt und als theoretische prozentuale Menge ausgedrückt.

Tabelle I

	Beispiele						
	2	3	4	5	6	7	8
<b>Monomerlösung</b>							
Acrylamid	34,5	18,3	8,2	26,6	26,2	21	20,2
Methacryloxyäthyltrimethylammoniummethosulfat (»metho«: Methylgruppe, gebunden an dem C-Atom einer Seitenkette oder einem Ringstickstoffatom) (80%)						20,3	
Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (50%)							34
Dimethyldiallylammoniumchlorid (67%)	33	30,5	19	16,3	16,2		
Acrylsäure	3,3	2,8	5,2				2,8
Methacrylsäure						2,8	
NaOH (12,65 n)	3,6	3,1	5,7		2,9	3,1	3,0
Natriumdodecylbenzolsulfonat (20%-ige wäßrige Lösung)		25	25	13	18,8	30	6,3
H <sub>2</sub> O	20			5,2	1,5		14
Natriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure		2,0	1,7			2,0	1,0
<b>Polymerisatsubstrat</b>							
Wachsmaisstärke (Fluidität: 85)	45,5	68,2	85,3				68,2
Kartoffelstärke				44,1			
Hydroxypropyl-modifizierte Maisstärke (Substitutionsgrad: 0,2)					42,3		
Säure-umgesetzte Maisstärke						68,2	
<b>Organische Phase (mit dem Polymerisatsubstrat)</b>							
Sorbitanmonooleat (vorstehend spezifiziert)	20		30				13
**) Sorbitanmonostearat (vorstehend spezifiziert)		20				20	
Xylol	175						
Toluol				175	175		
***))		200	200			200	254
<b>Katalysator und Puffer</b>							
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,15	0,24	0,3			0,45	0,36
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>				0,38*)	0,38*)		
H <sub>2</sub> O	5	5	5			9,8	5,0
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>						1,35	1,08

Fortsetzung

	Beispiele						
	2	3	4	5	6	7	8
Bedingungen und Produktionseigenschaften							
pH-Wert (Monomer)	8,2	8,3	8,2	8,3	8,3	8,4	8,2
Temperatur (°C)	65–70	65–70	65–70	70–72	60–65	60–65	65–70
Zeit (h)	4	5	5	2	2	4	5
Monomerumsatz (%)	95	93	94	90	85	97	99
Grundviskosität (1n KCl) (dl/g)	1,2	1,0	0,6	1,43	1,44	1,03	1,72

Anmerkung:

\*) Katalysator wurde direkt zu der Monomerlösung gegeben.

\*\*) Polyoxyäthyl-(2)-oleyläther (fl., nicht-ionisches grenzflächenaktives Mittel in 100%-iger Konzentration und in einem hydrophil-lipophilen Gleichgewicht von 4,9).

\*\*\*) Hochreine Mischung von Isoparaffinen (C<sub>8</sub>-, C<sub>10</sub>-, C<sub>11</sub>- und C<sub>12</sub>-Kohlenwasserstoffe [aliphatisch und verzweigt] mit C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffen als Hauptbestandteil) Kp.: 116–142 °C.

Die Versuchsergebnisse mit den zwei Stärkepfropfmischpolymerisaten, die entsprechend der obigen 25 Verfahrensweise hergestellt wurden und als Retentionsmittel bei Konzentrationen von 0,01 und 0,03% Zugabe bei pH-Werten von 7,5 (0% Alaun), 6,0 (4% Alaun) und 4,5 (11% Alaun) getestet wurden, werden in der Tabelle II tabellarisch erfaßt, wobei auf prozentual zurückgehal- 30 tenes Pigment abgestellt wird. Das erfindungsgemäße Pfpfpmischpolymerisat wird mit einem typischen kommerziell erhältlichen 100%igen synthetischen Retentionsmittel und einem Pfpfpmischpolymerisat unter Einsetzung der Zusammensetzung des Beispiels 1, das 35 jedoch nach einer herkömmlichen Pfpfpmethode in wäßrigem Medium hergestellt wurde, verglichen.

## Beispiel 10

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung eines Pfpfpmischpolymerisats aus Wachsmaisstärke und Acrylamid nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, wobei ein grenzflächenaktives Mittel lediglich in der Monomerlösung eingesetzt wird.

Ein Reaktionsbehälter in Form eines 500-ml-Rundkolbens mit Rührer, Thermometer, Kondensator und einem Zugabeeinlaß wurde mit 225 ml Toluol beschickt. Dann wurden 67,8 g Wachsmaisstärke (nicht umgesetzt) mit 12% Feuchtigkeit unter Sieben eingebracht. 50 In einem gesonderten Becher wurde eine Lösung hergestellt, die 15 g Acrylamid in Mischung mit 28,6 g Wasser und 7,5 g kommerziell erhältlichen Natriumlaurylsulfat-schuppen enthielt. Diese Lösung wurde langsam über einen Tropftrichter während 15 Minuten zu der 55 Stärkesuspension gegeben. Nach der Zugabe bestand

die Reaktionsmischung aus kleinen, in dem Lösungsmittel suspendierten Kügelchen.

Die Reaktionsmischung wurde durch Einleiten <sup>35</sup> von Stickstoffgas unter das Flüssigkeitsniveau in einer Menge von 50 ml/min während 15 Minuten entlüftet. Am Ende des Durchspülens wurde die Menge an eingeleitetem Stickstoff auf 10 ml/min herabgesetzt. 30 Etwa 3 ml einer 0,5 n-Cerammoniumnitratlösung (in 1 n-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) wurde zu der Reaktionsmischung mittels einer Spritze gegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung stieg von 25 auf 35°C. Sie wurde mittels eines Eis/Wasser-Bades auf 30 bis 32°C gekühlt. Der 35 exotherme Vorgang dauerte 30 Minuten, wonach die Reaktionsmischung auf 30°C erwärmt und darauf eine zusätzliche Stunde belassen wurde.

Das Pfpfpmischpolymerisat wurde quantitativ durch 40 Filtration in Form kleiner, nicht ganz weißer, gleichförmiger Kügelchen gewonnen und 1 Stunde lang bei 60°C getrocknet. Das Copolymerisat wurde in Wasser bei einer Feststoffkonzentration von 2,5% 20 Minuten lang erhitzt und danach bei einem pH-Wert von 7 dialysiert. 45 Der Stickstoffgehalt nach der Dialyse betrug 3,82%, was einen 97%igen Umsatz des Monomers auswies. Das Ausmaß bzw. der Grad des Aufpfropfens wurde mit 81% ermittelt.

## Beispiel 11

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung eines Pfpfpmischpolymerisats aus Maisstärke einer Fluidität von 50, Acrylamid und Acrylsäure, wobei die Anteile des Monomers und der Katalysatorlösung während einer solchen Zeitdauer langsam zugegeben werden, die einer 55 bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung entspricht.

Tabelle II

Getestete Probe	Prozentuale/ Zugabe	Zurückgehaltenes TiO <sub>2</sub> -Pigment in %		
		0% Alaun	4% Alaun	11% Alaun
Blindversuch	—	26,5	39,5	40,5
Standardversuch*)	0,01	68,0	68,5	64,5
	0,03	73,0	74,5	66,5



Fortsetzung

Getestete Probe	Prozentuale Zugabe	Zurückgehaltenes TiO <sub>2</sub> -Pigment in %		
		0% Alaun	4% Alaun	11% Alaun
Lösungspfpfropfmischpolymerisat**)	0,01	42	50	54
	0,03	50	56	59
Mischpolymerisat des Beispiels 1	0,01	61,0	69,5	74,0
	0,03	63,5	75,0	77,0
Mischpolymerisat des Beispiels 3	0,01	58,0	60,5	64,5
	0,03	62,0	64,5	67,5

Anmerkung:

\*) Kationisches Polyacrylamid mit einem Gehalt von etwa 10 Mol % an quaternisiertem Dimethylaminoäthylmethacrylat.

\*\*) Zusammensetzung gemäß Beispiel 1, hergestellt nach einem Lösungspfpfropfverfahren.

Ein Ein-Liter-Rundkolben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Thermometer, einem Kondensator und einem Ausgleichstropftrichter geeigneter Größe versehen war, wurde mit 200 g Isoparaffinlösungsmittel (s. Tabelle I), 20 g Sorbitanmonooleat (vorstehend spezifiziert) und 45,5 g Maisstärke einr Fluidität von 50 und eines Wassergehaltes von 12% beschickt.

In einem gesonderten Becher wurde eine Monomerlösung hergestellt, die 52,2 g Acrylamid, 7,8 g Acrylsäure, 25 g einer 20%igen wäßrigen Lösung von Natriumdodecylbenzolsulfonat und 10,1 g Wasser enthielt. Der pH-Wert der Monomerlösung wurde auf 8,3 mittels 18,2 n-NaOH eingestellt.

Eine Katalysatorlösung wurde durch Mischen von 0,25 g Ammoniumpersulfat, 0,75 g Dinatriumhydrogenphosphat und 10,0 g Wasser hergestellt. Zu dem die

Stärkesuspension enthaltenden Kolben wurden jeweils 25% der Monomerlösung und der Katalysatorlösung gegeben. Der Reaktionskolben wurde anschließend unter Vakuum und unter Einsatz von Stickstoff entlüftet und auf 65 bis 70°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden die verbleibenden Anteile jeder Lösung langsam während einer Zeitdauer von 2 Stunden zugegeben, wonach die Reaktionsmischung zusätzliche 2 Stunden erhitzt wurde. Das Mischpolymerisat wurde mittels Filtration in Form kleiner gleichförmiger Kügelchen isoliert.

Eine 1%ige Lösung des Polymerisats in Wasser zeigte eine Viskosität von 300 cP und hatte einen Stickstoffgehalt von 9,8% (nach der Dialyse), was einen 95%igen Monomerumsatz nachwies.

## Beispiele 12 bis 17

Es wurden Pfpfropfmischpolymerisate hergestellt, indem die Bestandteile und die Bedingungen, wie aus der Tabelle III ersichtlich, eingesetzt bzw. gewählt wurden

und das auf langsamer Zugabe basierende Verfahren, im wesentlichen wie das in Beispiel 11 beschriebene, durchgeführt wurde.

## Beispiel 18

Unter Anwendung des auf der langsamen Zugabe basierenden Verfahrens, im wesentlichen wie das in Beispiel 11 beschriebene, wurde ein Cellulose-(g)-Acrylamid-Mischpolymerisat (Acrylamid-Monomer auf Cellulose aufgepfropft) hergestellt und ohne Isolieren nachfolgend teilweise mittels Natriumhydroxid hydrolysiert, um eine Carbonsäure-Funktionalität einzuführen.

Die Polysaccharidsuspension enthielt 42 g  $\alpha$ -Cellulosepulver, 200 g einer hochreinen Mischung von Isoparaffinen (mit einem Gehalt an verzweigten aliphatischen C<sub>10</sub>-, C<sub>11</sub>-, und C<sub>12</sub>-Kohlenwasserstoffen, wobei der Hauptbestandteil C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffe sind, und

einem Siedepunkt von 159 bis 174°C) und 20 g vorstehend spezifiziertes Sorbitanmonooleat.

Die Monomerlösung wurde derartig hergestellt, daß sie 60 g Acrylamid, 9,9 g Wasser und 25 g Natriumdodecylbenzolsulfonat (20%ige wäßrige Lösung) enthielt. Die gepufferte Katalysatorlösung enthielt 0,25 g Ammoniumpersulfat, 0,75 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und 10,0 g Wasser.

Wie in Beispiel 11 wurden zunächst jeweils 25% der Monomerlösung und der Katalysatorlösung anfänglich zu dem Reaktionskolben, der die Polysaccharidsuspension enthielt, gegeben.

Tabelle III

	Beispiele					
	12	13	14	15	16	17
Monomerlösung						
Acrylamid	44,4	52,2			45	
Acrylsäure	15,7	7,8			5	
Natriumstyrolsulfonat			20			
Sulfonatoäthylmethacrylat (Natriumsalz)						25
Dikaliummethacryloxyäthylphosphat				20		

Fortsetzung

	Beispiele					
	12	13	14	15	16	17
Monomerlösung						
Natriumdodecylbenzolsulfonat (20%-ige wäßrige Lösung)	25		20		5	35
*)				18		
**) (70%-ige Lösung)		7,1				
Wasser	15,5	35	—	56	32	
Polysaccharidsubstrat						
Säureumgesetzte Maisstärke	45,5					
Hydroxyäthylcellulose (niedrige Viskosität)			80			
Wachsmaisstärke		45,5				
Amylose				180		
Xanthangummi					50	
Guargummi						75
Organische Phase						
***)		20	15		25	
****)	20					
*****)		200	200	600	250	
Hexan	200					
Toluol						300
Katalysator und Puffer						
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,25	0,25				
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>			0,48	0,9	0,25	0,3
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,75	0,75	1,4	1,8	0,75	0,9
Wasser	5,0	5,0	5,0	10,0	5,0	5,0
Bedingungen						
pH-Wert (Monomerlösung)	8,5	8,3	7	7	8,2	6,0
Temperatur (°C)	70	65–70	70	70	70	70
Zeit (h)	4	4	6	6	5	4

Anmerkung:

- \*) Nonylphenoxypoly(äthylenoxy)äthanol.  
 \*\*) Octylphenoxypolyäthoxyäthanol.  
 \*\*\*) Sorbitanmonooleat.  
 \*\*\*\*) Mischung von Isoparaffinen mit einem Gehalt an verzweigten aliphatischen C<sub>8</sub>-, C<sub>10</sub>-, C<sub>11</sub>- und C<sub>12</sub>-Kohlenwasserstoffen (sämtliche Verbindungen vorstehend spezifiziert und  
 \*\*\*\*\*) Polyoxyäthylen (20)-sorbitanmonooleat (nicht-ionisches grenzflächenaktives Mittel in flüssiger Form und in 100%-iger Konzentration; hydrophiles-lipophiles Gleichgewicht: 15,0).

Das Verfahren des Beispiels 11 folgte, um das fertige Mischpolymerisat als Zwischenprodukt nach etwa 4stündiger Reaktionszeit herzustellen. Nach der Polymerisation wurden langsam zu der heißen Mischung (65 bis 70°C) während 1 Stunde 24,0 ml 18,2 n-Natriumhydroxid hinzugegeben. Die Hydrolyse wurde weitere 2 Stunden unter Aufrechterhaltung der Temperatur von 65 bis 70°C fortgeführt. Das hydrolysierte Mischpolymerisat wurde danach in Form gleichförmiger, feiner, nicht ganz weißer Kügelchen mittels Filtration isoliert,

gewaschen und getrocknet.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden im Ergebnis stark substituierte Ppropmischpolymerisate von Polysacchariden bereitgestellt, wobei ein 2-Phasenreaktionssystem und kontrollierte Bedingungen gewählt bzw. eingehalten werden. Das Verfahren vermittelt wasserlöslichen Monomeren eine starke Aufpropfbarkeit auf Polysaccharidsubstrate und führt zu hoch umgesetzten Ppropmischpolymerisaten, die nach bekannten Verfahren nicht erhältlich sind.